



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08L 67/02, C08G 63/85</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/64515</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03543 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Mai 1999 (22.05.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 25 350.8      5. Juni 1998 (05.06.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HEITZ, Thomas [DE/DE]; Lessingstrasse 15, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 5, D-68165 Mannheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> THERMOPLASTIC POLYESTER MOLDING MATERIALS WITH ENHANCED STABILITY <b>(54) Bezeichnung:</b> THERMOPLASTISCHE POLYESTERFORMMASSEN MIT VERBESSERTER STABILITÄT <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to thermoplastic polyester molding materials, containing: A) 30 to 100 % by weight polyesters consisting of a<sub>1</sub>) 50 to 100 % by weight of polybutylene terephthalate with a Lewis acid inorganic or organic metal compound content in the range of from 65 to 100 ppm (in relation to the metal) and a<sub>2</sub>) 0 to 50 % by weight of polyesters different from polybutylene terephthalate; B) 0 to 40 % by weight of impact resistance modifiers; C) 0 to 30 % by weight of flameproofing agents; D) 0 to 50 % by weight of filling materials and E) 0 to 20 % by weight of further additives, whereby the sum of the weight percentages of constituents A) to E) always equals 100.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Thermoplastische Polyesterformmassen, enthaltend A) 30 bis 100 Gew.-% an Polyestern, zusammengesetzt aus a<sub>1</sub>) 50 bis 100 Gew.-% an Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall), und a<sub>2</sub>) 0 bis 50 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind, B) 0 bis 40 Gew.-% an Schlagzähmodifiern, C) 0 bis 30 Gew.-% an Flammenschutzmitteln, D) 0 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen und E) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) stets 100 ergibt.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Thermoplastische Polyesterformmassen mit verbesserter Stabilität

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polyesterformmassen mit verbesserter Stabilität, enthaltend

- 10 A) 30 bis 100 Gew.-% an Polyestern, zusammengesetzt aus
- a<sub>1</sub>) 50 bis 100 Gew.-% an Polybutylenterephthalat (PBT) mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall), und
- 15 a<sub>2</sub>) 0 bis 50 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind,
- B) 0 bis 40 Gew.-% an Schlagzähmodifiern,
- 20 C) 0 bis 30 Gew.-% an Flammenschutzmitteln,
- D) 0 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen und
- 25 E) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen,

wobei die Summe der Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis E) stets 100 ergibt.

- 30 Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der vorgenannten Polyesterformmassen für die Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

Polyester zeichnen sich durch eine geringe Wasseraufnahme und  
35 durch gute Dimensionsstabilität und Lösungsmittelbeständigkeit aus.

Abmischungen aus Polyestern mit anderen Zusatzstoffen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind seit langem bekannt. Besonders  
40 häufig wird unter den Polyestern auf Polybutylenterephthalat wegen seiner guten mechanischen und rheologischen Eigenschaften und der gegenüber anderen Polyestern wirtschaftlicheren Verarbeitbarkeit zurückgegriffen.

- 45 Die Herstellung von Polybutylenterephthalaten läßt sich grundsätzlich in zwei Verfahrensschritte unterteilen, der Umesterung und der Polykondensation. In der Regel werden beide Verfahrens-

stufen in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bei den besonders häufig eingesetzten Katalysatoren handelt es sich um Titanverbindungen, bevorzugt um in Butan-1,4-diol lösliche Titanverbindungen wie Titanalkoholate, welche sowohl die Umesterungs-  
5 wie auch die Polykondensationsreaktion unterstützen können (s.a. Kunststoff-Handbuch 3/1, Hrsg. G.W. Becker, D. Braun, Hanser-Verlag, 1992, München, Seiten 12 bis 23).

In den Patentschriften US 3,936,421 und 4,329,444 werden als geeignete Katalysatoren für die Herstellung von Polybutylen-  
10 terephthalat Antimon-, Zinn- und Titanverbindungen beschrieben. Geeignet sind zum Beispiel Dibutylzinnoxid, Zinntetraethyl, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnmaleat oder -laurat, Antimonoxid sowie Tetrabutylorthotitanat, Tetraoctyltitanat und Triethanol-  
15 amintitanat. Als geeignete Katalysatormenge wird in den genannten Dokumenten ein Bereich von 0,001 bis 0,5 Gew.-% offenbart (dieses entspricht einem Anteil von 1,4 bis 700 ppm, bezogen auf das Metall, bei Tetraorthotitanat als Katalysator). Bei zu geringen Katalysatormengen verschlechtert sich die Raum-Zeit-Ausbeute aller-  
20 dings nachhaltig, so daß die Herstellung von z.B. Polybutylenterephthalat unter ökonomischen Gesichtspunkten im technischen Maßstab nicht mehr sinnvoll ist.

Bei kommerziell erhältlichen Polyesterformmassen, zum Beispiel  
25 auf der Basis von Polybutylenterephthalat, beobachtet man insbesondere bei Wärmelagerung sowie bei Belichtung häufig eine Vergilbung des Produktes. Dieses Materialverhalten schränkt zwangsläufig den Einsatzbereich der erhaltenen Formmassen auf Anwendungen, bei denen die Farbgebung bzw. Einfärbung nur von untergeord-  
30 neter Bedeutung ist, ein.

Des weiteren treten bei Feuchtelagerung, z.B. der Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Abbaureaktionen im Polymermaterial auf, was zu einer Schwächung der mechanischen Eigenschaften führen  
35 kann.

Es wäre demzufolge wünschenswert, auf Polybutylenterephthalate zurückgreifen zu können, die nach herkömmlichen Verfahren bei vergleichbaren Produktivitäten zugänglich sind, und gleichzeitig  
40 nicht die genannten Nachteile zeigen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyesterformmassen auf der Basis von Polybutylenterephthalat zu finden, die auch im Langzeittest stabil sind gegenüber Vergilbung,  
45 insbesondere bei Erwärmung oder Bestrahlung, und die auch bei längerer Feuchtelagerung keine Abbauerscheinungen zeigen.

## 3

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Polyesterformmassen gefunden. Des weiteren wurde die Verwendung dieser Polyesterformmassen für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gefunden.

5

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 30 bis 100, bevorzugt 30 bis 99 und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% an thermoplastischen Polyestern.

- 10 Die thermoplastischen Polyester setzen sich zusammen aus 50 bis 100, bevorzugt 70 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% an Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall).

15

Des weiteren kann die Komponente A) 0 bis 50, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind, enthalten.

- 20 Geeignete Polybutylenterephthalate gehen zurück auf Butan-1,4-diol als aliphatischer Dihydroxyverbindung und Terephthalsäure als aromatischer Dicarbonsäure, wobei bis zu 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäure durch andere aromatische Dicarbonsäuren wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder Isophthal-
- 25 säure oder deren Mischungen oder durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure oder Cyclohexandicarbonsäure ersetzt sein kann. Weiterhin kann Butan-1,4-diol im Polybutylenterephthalat durch z.B. Hexan-1,6-diol und/oder 5-Methyl-pentan-1,5-diol in Mengen bis zu
- 30 0,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an eingesetztem Polybutylenterephthalat, ersetzt sein.

- Die Viskositätszahl des erfindungsgemäßen Polybutylenterephthalats liegt im allgemeinen im Bereich von 80 bis 180 und
- 35 vorzugsweise von 95 bis 150 ml/g (bestimmt gemäß ISO 1628 in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (1:1) bei 25°C).

- Der Carboxylendgruppengehalt der in Frage kommenden Polybutylenterephthalate ist in der Regel nicht größer als 60, bevorzugt
- 40 nicht größer als 40 und insbesondere nicht größer als 30 mval/kg. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. mittels Potentiometrie) bestimmt.

45

## 4

Als Polybutylenterephthalate könne auch Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden, die sich hinsichtlich Viskositätszahl und Carboxylendgruppengehalt unterscheiden.

- 5 Das erfindungsgemäße Polybutylenterephthalat wird nach bekannten Verfahren unter Verwendung von Katalysatoren, die die Umesterungs- und gegebenenfalls auch die Polykondensationsreaktion beschleunigen, erhalten. Geeignet als Katalysatoren sind zum Beispiel Lewis-saure anorganische oder organische Metallverbindungen, zum Beispiel auf der Grundlage der metallischen Elemente der Gruppen IB, IIB, IVA, IVB, VA, VB oder VIIIB des Periodensystems der Elemente. Beispielsweise kommen die in der Patentschrift US-A 3,936,421 genannten katalytisch aktiven organischen und anorganischen Titan-, Zinn- und Antimonverbindungen in Betracht. Besonders geeignet sind organische Zinn- und Titanverbindungen wie Zinntetraethyl, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinnmaleat oder -laurat sowie Tetrabutylorthotitanat, Tetraoctyltitanat oder Triethanolamintitanat.
- 20 Der Gehalt an Katalysatorverbindungen, wie den genannten, in den erfindungsgemäßen Polybutylenterephthalaten, liegt im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall des verwendeten Katalysators). Bevorzugt sind Polyesterformmassen, in denen das verwendete Polybutylenterephthalat einen Gehalt an z.B. organischen oder anorganischen Titan-, Zinn-, Zink- oder Antimonverbindungen im Bereich von 72 bis 95 und insbesondere von 75 bis 90 ppm aufweist.

Allgemein werden als von Polybutylenterephthalat verschiedene Polyester solche auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 und 3 sowie 5 bis 10 C-Atomen in der Alkylenkette des Alkoholteils.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

## 5

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

5

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cyclo-  
10 aliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2,  
15 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

20 Als besonders bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2, 3, 5 oder 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt ist PET, welches bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis  
25 zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthält.

Die Viskositätszahl der von Polybutylenterephthalat verschiedenen Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vor-  
30 zugsweise von 60 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppen-  
35 gehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

40

Bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%,  
45 bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es möglich, PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) in Mischung mit Polybutylenterephthalat einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 5
- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrgüter bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randausschnitte von extrudierten Platten oder Folien.  
10
  - 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.  
15

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.  
20

- 25 Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

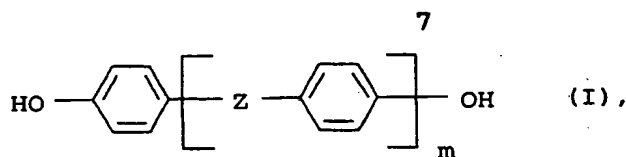
Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.  
30

Des weiteren sind als von PBT verschiedene Ester voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.  
35

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.  
40

45 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel (I)





- 5 in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis
- 10 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

- Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise
- 15 Dihydroxydiphenyl,  
Di-(hydroxyphenyl)alkan,  
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
20 Di-(hydroxyphenyl)ether,  
Di-(hydroxyphenyl)keton,  
di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
- 25 Resorcin und  
Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

- Von diesen werden
- 30 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
α,α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
- 35 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

- 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
- 40 2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,  
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan
- 45 oder deren Mischungen bevorzugt.

Der Anteil an vollaromatischen Polyestern an der Komponente A) liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 50, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%.

- 5 Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung, die von PBT verschieden sind, sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende
- 10 Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente (A).
- 15 Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).
- 20 Die Polyester aus aromatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diol, insbesondere Polybutylenterephthalat, werden bevorzugt in Anlehnung an die DE-A 44 01 055 in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt, indem man
- 25 a) in einer ersten Stufe eine aromatische Dicarbonsäure oder deren Ester bzw. esterbildende Derivate mit einem molaren Überschuß einer Dihydroxyverbindung verestert bzw. umestert,
- 30 b) in einer zweiten Stufe das gemäß a) erhaltene Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt vorkondensiert und
- c) in einer dritten Stufe das aus b) erhältliche Produkt auf die gewünschte Viskositätszahl polykondensiert, wobei man die
- 35 Stufe a) und die Stufe b) des Verfahrens in mindestens zwei Temperaturzonen durchführt.

Die Stufe a) des Verfahrens wird als sogenannte Umesterungs- bzw. Veresterungsreaktion bezeichnet. Diese wird in mindestens zwei,

40 vorzugsweise mindestens drei Temperaturzonen durchgeführt. Die Temperatur der folgenden Zone sollte hierbei 1-40, vorzugsweise 2-30 und insbesondere 5-10°C höher als die Temperatur der vorherigen Zone sein. Der Temperaturbereich für die gesamte Veresterungsreaktion liegt im allgemeinen (je nach Einsatzstoff) bei 165

45 bis 260, vorzugsweise 170 bis 250 und insbesondere bei 180 bis

240°C, der Druck beträgt im allgemeinen von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4 und insbesondere von 1 bis 2 bar.

Vorzugsweise führt man die Stufe a) des Verfahrens so aus, daß man in mindestens zwei Temperaturzonen bei weitestgehend gleichen Druckverhältnissen in den einzelnen Zonen arbeitet. Die technischen Voraussetzungen wie Apparaturen (z.B. in Form von Kesselkaskaden) zur Schaffung von unterschiedlichen Temperaturzonen sind dem Fachmann bekannt, weshalb sich weitere Einzelheiten hierzu erübrigen.

Die Einsatzstoffe wie Diole und Säuren wurden bereits vorstehend (Komponente A) beschrieben.

Für die Umsetzung wird üblicherweise ein molarer Überschuß von Diol eingesetzt, um das Estergleichgewicht in der gewünschten Form zu beeinflussen. Die Molverhältnisse Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäureester : Diol betragen üblicherweise 1:1,1 bis 1:3,5 vorzugsweise 1:1,2 bis 1:2,2. Ganz besonders bevorzugt sind Molverhältnisse Dicarbonsäure:Diol von 1:1,5 bis 1:2, sowie Diester:Diol von 1:1,2 bis 1,5.

Es ist jedoch auch möglich mit einem geringeren Überschuß an Diol in der ersten Zone die Esterreaktion durchzuführen und entsprechend in den weiteren Temperaturzonen weitere Mengen Diol zuzugeben. In der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens mit drei Temperaturzonen wird das gesamte Diol in 3 Zonen prozentual wie folgt aufgeteilt: 60 bis 85 (1), 10 bis 25 (2) und 5-15 (3), vorzugsweise: 70 bis 80 (1), 10 bis 20 (2), 5 bis 10 (3).

Die Verweilzeiten betragen für die gesamte Stufe a) 140 bis 300, vorzugsweise von 150 bis 260 und insbesondere von 160 bis 220 Min., die Verweilzeit für die erste Zone beträgt von 100 bis 190, vorzugsweise von 110 bis 150; für die zweite Zone von 65 bis 140, vorzugsweise von 65 bis 110 Min. Für die bevorzugte Ausführungsform mit 3 Zonen beträgt die Verweilzeit in der 3. Zone 15 bis 45, vorzugsweise 15 bis 30 Min, wobei sich die Verweilzeiten in der 2. Zone entsprechend verringern und in der 1. Zone wie oben ausgeführt beibehalten werden.

In der bevorzugten Ausführungsform nehmen die Verweilzeiten von der ersten Zone zur dritten Zone im Verhältnis vorzugsweise 6:3:1 ab.

## 10

Vor der Stufe a) des Verfahrens wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Dihydroxyverbindung zunächst ein Katalysator und anschließend eine (Erd)alkalimetallverbindung zugesetzt.

5

Geeignete Katalysatoren sind die bereits vorhergehend beschriebenen Lewis-sauren Metallverbindungen, z.B. die Titan- und Zinnverbindungen wie sie u.a. aus den US 39 36 421, US 43 29 444 Patentschriften bekannt sind. Als bevorzugte Verbindungen seien

- 10 Tetrabutylorthotitanat und Triisopropyltitanat sowie Zinn-di-octat genannt. Diese werden in der Stufe a) in Mengen von 65 bis 100, vorzugsweise von 72 bis 95 und insbesondere von 75 bis 90 ppm (bezogen auf das Metall) eingesetzt.

- 15 Zur weiteren Reduzierung des Carboxylendgruppengehaltes des Polyesters kann es vorteilhaft sein, vor der Umsetzung der Ausgangsmonomeren 0,1 bis 10 mmol, vorzugsweise 0,2 bis 0,65 mmol, pro kg Polyester, einer Alkalimetallverbindung oder Erdalkalimetallverbindung (berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall) zuzugeben. Derartige Verbindungen werden in der DE-A 43 33 930 vorgeschlagen. Als bevorzugte Verbindungen seien Natriumcarbonat, Natriumacetat, und Natriumalkoholate, insbesondere Natriummethanolat genannt.

- 25 Die Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukte werden anschließend in die Vorkondensationsstufe b) kontinuierlich überführt.

- Diese weist mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere mindestens vier Temperaturzonen auf. Die Temperatur  
30 der folgenden Zone liegt hierbei 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 5 bis 20°C höher als die Temperatur der vorherigen Zone. Der Temperaturbereich für die gesamte Vorkondensation liegt im allgemeinen (je nach Einsatzstoffen) bei 220 bis 300, vorzugsweise bei 225 bis 290 und insbesondere bei 240 bis 290°C.

35

Bevorzugt erfolgt die Vorkondensation in der Weise, daß in der ersten Zone der Druck 0,5 bis 1 bar, vorzugsweise 0,6 bis 0,8 bar beträgt und in der zweiten bzw. letzten Zone 20 bis 200, vorzugsweise 25 bis 150 mbar und insbesondere 50 bis 150 mbar beträgt.

- 40 Technisch kann hierfür z.B. ein senkrecht stehender Rohrbündelreaktor verwendet werden, andere Reaktoren zur Durchführung sind dem Fachmann bekannt.

- Die Verweilzeiten betragen für die gesamte Stufe b) des Verfahrens  
45 von 10 bis 80, vorzugsweise von 15 bis 50 und insbesondere von 20 bis 40 Min.

## 11

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden vier Temperaturzonen verwendet, wobei von Zone zu Zone die Temperatur in den oben beschriebenen Verhältnissen steigt und der Druck von der ersten bis zur vierten Zone innerhalb der beschriebenen Grenzen 5 reduziert wird. Die vierte Zone besteht bei dieser bevorzugten Ausführungsform des Rohrbündelwärmetauschers aus einer Vorrichtung zur Trennung von Dampf- und Flüssigphase (auch als Brudentrenngefäße bezeichnet), wobei das Verhältnis des Volumens des Trenngefäßes zum Volumen in den Rohren vorzugsweise 5 bis 15: 1, 10 insbesondere 8 bis 13: 1 beträgt.

Die Volumenverhältnisse der ersten drei Zonen sind in dieser besonders bevorzugten Ausführungsform so gestaltet, daß die erste Zone von 30 bis 60, vorzugsweise 50 %, die zweite Zone von 20 15 bis 40, vorzugsweise 30 % und die dritte Zone von 10 bis 30, vorzugsweise 20 % anteilig an Volumen (Volumenverhältnisse) ausmachen. Nachstehend sind die Temperaturbereiche, Druckbereiche und Verweilzeiten für die besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeführt:

20

1. Zone: Temperatur von 230 bis 270, vorzugsweise von 240 bis 250°C, Druck von 0,6 bis 0,9, vorzugsweise von 0,7 bis 0,9 bar.

25

Verweilzeit von 10 bis 30, vorzugsweise von 15 bis 25 Min.

2. Zone: Temperatur von 240 bis 280, vorzugsweise von 250 bis 270°C, Druck von 0,2 bis 0,6, vorzugsweise von 0,3 bis 0,5 bar.

30

Verweilzeit von 5 bis 25, vorzugsweise von 7 bis 15 Min.

3. Zone: Temperatur von 245 bis 290 vorzugsweise von 250 bis 280°C, Druck von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,1 bis 0,25 35 bar.

Verweilzeit von 5 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 8 Min.

40

4. Zone: Temperatur von 250 bis 300 vorzugsweise von 252 bis 285°C, Druck von 0,015 bis 0,2, vorzugsweise von 0,025 bis 0,15 bar.

Verweilzeit von 10 bis 30, vorzugsweise von 14 bis 24 Min.

45

## 12

Die vorstehend bei Stufe a) des Verfahrens genannten Katalysatoren und weitere Zusatzstoffe können in den genannten Mengen in die Stufe b) des Verfahrens zudosiert werden.

5 Nach der Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das Polyesterpräpolymer eine Viskositätszahl von 15 bis 50, vorzugsweise von 20 bis 30 ml/g auf, gemessen als 0,5 Gew.-% Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1) gemäß DIN 53728, Teil 3 (1985) bei 25°C.

10

Das Polyesterpräpolymer wird anschließend in die Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens überführt. Diese wird vorzugsweise einstufig durchgeführt bei Temperaturen von 240 bis 290, vorzugsweise von 240 bis 270 und insbesondere 240 bis 265°C. Der Druck

15 beträgt von 0,3 bis 10, vorzugsweise 0,3 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 2 mbar.

Die Verweilzeiten betragen üblicherweise 30 bis 180, vorzugsweise von 35 bis 150 Min.

20

Während der Polykondensation kann man vorzugsweise eine Oberflächenerneuerung des Produktes vornehmen. Oberflächenerneuerung bedeutet, daß ständig neues Polymeres an die Oberfläche der Schmelze gelangt, so daß der Austritt des Diols erleichtert wird.

25

Diese beträgt vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 1,5 bis 6 m<sup>2</sup>/kg Produkt und Minute.

Es kann weiterhin von Vorteil sein, auch in dieser Stufe des Verfahrens Katalysatoren und andere Zusatzstoffe zuzugeben, wie sie vorstehend beschrieben wurden.

30

Nach der kontinuierlichen Polykondensation weist der Polyester eine Viskositätszahl von 60 bis 180, vorzugsweise von 90 bis 160 ml/g auf, bestimmt in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß DIN 53728, 3. Teil (1985).

35

Bei dem beschriebenen Verfahren ist es von Vorteil, wenn man bei Erreichen von mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 95 % und insbesondere 100 % der gewünschten Endviskositätszahl des Polyesters Schmier- und Nukleierungsmittel der Polymerschmelze gemeinsam zugibt, die Schmelze gegebenenfalls nachkondensiert und anschließend austrägt, abkühlt und granuliert. Vorzugsweise

40 folgt die Zugabe des Schmiermittels in einer Menge von 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 und insbesondere 0,2 bis 0,8 Gew.-% und das Nukleierungsmittel in einer Menge von 0,001 bis 2, vorzugs-

45

## 13

weise von 0,01 bis 1 und insbesondere von 0,03 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente A).

Insbesondere bevorzugt erfolgt die Zugabe in Form einer Suspension, wobei man das Nukleierungsmittel vor der Zugabe zur Schmelze gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur im Schmiermittel suspendiert. Je nach Art des eingesetzten Schmiermittels kann es zur Herstellung einer Suspension erforderlich sein, die Mischung aus Schmiermittel und Nukleierungsmittel vorab auf Temperaturen von 30 bis 150, vorzugsweise von 60 bis 130°C zu erhitzen und anschließend zur Polymerschmelze zuzugeben.

Als Beispiel hierfür seien niedermolekulare Polyethylenwachse genannt, welche bekanntlich bei Raumtemperatur in fester Form vorliegen und zur Herstellung einer Suspension mit dem Nukleierungsmittel erhitzt werden müssen.

Die Zugabe von Schmier- und Nukleierungsmittel erfolgt vorzugsweise während der Polykondensation bei Erreichen von mindestens 80 % der gewünschten Endviskositätszahl. Geeignete Polykondensationsvorrichtungen sind dem Fachmann bekannt, weshalb sich weitere Einzelheiten hierzu erübrigen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man die Schmelze aus dem Polykondensationsreaktor austragen, über geeignete Vorrichtungen, z.B. Dosierpumpe mit Heizung, die Mischung aus Schmier- und Nukleierungsmittel zugeben und die Polymerschmelze anschließend in z.B. ein Sulzerrohr überführen und auf die gewünschte Endviskositätszahl kondensieren, wobei eine Homogenisierung der Schmelze erfolgt, und anschließend austragen, kühlen und granulieren.

Geeignete Schmiermittel sind niedermolekulare Polyethylenwachse, welche vorzugsweise funktionelle Gruppen, wie Glycidyl- und/oder Carboxylgruppe enthalten können, mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  (Zahlenmittel) von 500 bis 20 000, vorzugsweise 1 000 bis 10 000, insbesondere 1 000 bis 5 000 und ganz besonders 1 000 bis 3 000 g/mol.

Das Molekulargewicht wird üblicherweise durch Gelpermeationschromatografie (GPC) mit LDPE-Standard bestimmt. Die Schmelzviskosität beträgt vorzugsweise von 10 bis 10 000, vorzugsweise 100 bis 5 000, insbesondere 100 bis 3 000 und ganz besonders 100 bis 2 000 mm<sup>2</sup>/g (gemäß DIN 51 562) bei einer Temperatur von 120°C.

## 14

Bei den säure- oder epoxygruppenhaltigen Polyethylenen kann es sich um Copolymere von Ethylen mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säure- oder Epoxyverbindungen handeln oder auch um Polyethylene auf die Säure- oder Epoxyverbindungen aufgepfropft werden.

5

Die Polyethylene können nach dem Hoch-, Mittel- oder Niederdruckverfahren hergestellt werden. Es können sowohl Polyethylene hoher Dichte (HDPE) (Bereich von 0,94 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>), bevorzugt hergestellt nach dem sog. Phillips-Verfahren (Mitteldruckverfahren),

10 als auch Polyethylene niedriger Dichte (LDPE) (Bereich von 0,91 bis 0,94 g/cm<sup>3</sup>), insbesondere lineare Polyethylene niedriger Dichte, bevorzugt hergestellt nach dem Gasphasenverfahren, eingesetzt werden.

15 Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymere sind dem Fachmann bekannt (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, S. 169-175).

Geeignete Produkte sind im Handel unter dem Warenzeichen Luwax®  
20 (BASF AG), Hoechst-Wachs® PED 191 oder H12 (Hoechst AG) sowie Poligen® EAS-1 (BASF AG) erhältlich.

Weitere Schmiermittel sind Ester oder Amide gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt  
25 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure,  
30 Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein, wobei  
35 nicht alle OH-Gruppen verestert sein müssen. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

40 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminoheptyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Ethylendiamindi-  
45 stearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraestearat.



## 15

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

- 5 Als Nukleierungsmittel eignen sich insbesondere Mineralien aus der Gruppe der Alkali und/oder Erdalkali(alumo)silikate, bevorzugt aus der Gruppe der Inselsilikate oder Schichtsilikate.

- Es können alle möglichen Verbindungen wie Hydroxide, Carbonate, 10 Hydroxycarbonate, Sulfate, Silikate sowie Phosphate und Phosphonate verwendet werden.

Insbesondere sind Magnesiumsilikate in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen geeignet, wobei Talkum bevorzugt ist.

15

Typische Zusammensetzungen von Talkum sind üblicherweise durch Elementaranalyse bestimmbar und enthalten als wesentliche Bestandteile  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  (nach Verbrennen).

- 20 Insbesondere bevorzugtes Nukleierungsmittel ist Talkum, welches vorzugsweise eine Teilchengröße ( $d_{90}$ -Wert) kleiner als  $150\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner  $100\text{ }\mu\text{m}$  und insbesondere kleiner  $50\text{ }\mu\text{m}$ , aufweist.

- 25 Als weitere geeignete Nukleierungsmittel seien Alkali- oder Erdalkalisalze von organischen oder anorganischen Säuren genannt wie beispielsweise Natriumantimonat, Calciumstearat, Natriumterephthalat, Calciumcitrat sowie Metallasäuren (basische Säuren) des Titans oder Wolframs.

30

Geeignete Derivate von anorganischen Säuren sind vorzugsweise Phosphorsäurederivate, wobei Natriumphenylphosphinat, Zinkphosphat, Calcium (bis -3,5-Ditertbutylethylphosphonat (Irganox® 1425 der Firma Ciba Geigy AG) sowie Tetrakis (2,4-ditertbutyl-

- 35 phenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit) besonders bevorzugt sind.

Als Komponente B) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke

- 40 bezeichnet) enthalten.

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren,

- 45 Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

## 16

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) 5 beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomerer vorgestellt.

- 10 Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-15 Atome aufweisen können.

- Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, He-20 xa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tri-25 cyclo(5.2.1.0.<sup>2.6</sup>)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

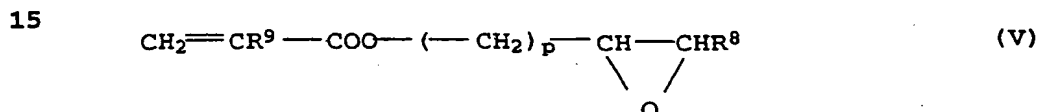
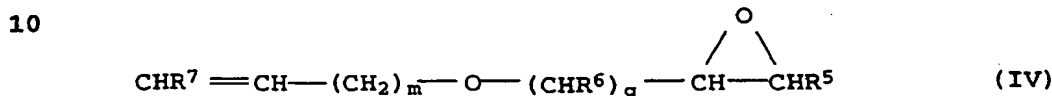
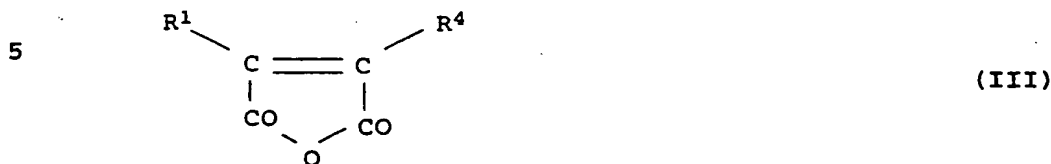
30

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

35

- Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser 40 Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln II oder III oder IV oder V zum Monomerengemisch 45 in den Kautschuk eingebaut

17



20 wobei  $R^1$  bis  $R^9$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 20,  $g$  eine ganze Zahl von 0 bis 10 und  $p$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste  $R^1$  bis  $R^9$  Wasserstoff, wobei  $m$  für  
 25 0 oder 1 und  $g$  für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln II, III und V sind Maleinsäure,  
 30 re, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und  
 35 werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen,  
 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/  
 40 oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

45 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

## 18

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

5 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

10

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an  
15 sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber  
25 che mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

30 Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyle-  
35 thern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

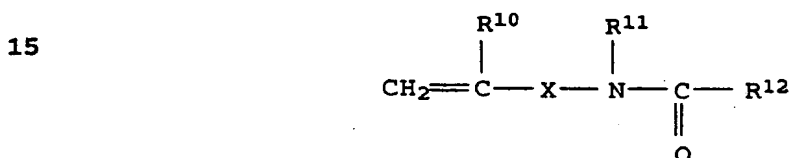
Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur  
40 von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

45 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch

## 19

Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere  
5 Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-,  
10 latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



20 eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

R<sup>10</sup> Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

25

R<sup>11</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R<sup>12</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe oder -OR<sup>13</sup>

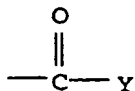
30

R<sup>13</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

35

X eine chemische Bindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylengruppe oder

40



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe.

45

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

10 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

15

Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert

(polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

## 21

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

5

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
10 I'	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II'	wie I' aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I'
15 III'	wie I' oder II'	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
20 IV'	wie I' oder II'	wie I' oder III' aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
25 V'	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I' und II' für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I' oder IV' für die Hülle beschrieben

Diese Pfropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzäh-  
 30 modifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terblend® (BASF AG) im  
 35 Handel erhältlich.

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren  
 40 eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat-  
 45 oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Buta-

## 22

dienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

- 5 Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

- 10 Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

- 15 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 30 und bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% an einem Flammschutzmittel oder einer Flammschutzmittelkombination enthalten.

- 20 Als Flammschutzmittel sind zum Beispiel halogenhaltige Verbindungen, wie im Kunststoff-Handbuch 3/1, Hrsg. G.W. Becker, D. Braun, Hanser-Verlag, 1992, München, Seiten 31 bis 35 beschrieben, oder solche auf der Basis von Stickstoff- oder organischen oder anorganischen Phosphorverbindungen, zum Beispiel Triphenylphosphin-  
25 oxid, geeignet.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Formmassen faser- oder teilchenförmige Füllstoffe (Komponente D)) enthalten.

- 30 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien z.B. Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 %,   
35 insbesondere 20 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden.

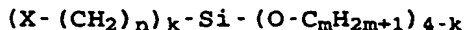
- Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings  
40 oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

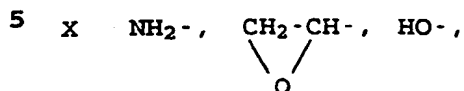
- 45 Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



23



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



- n    eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4  
 10 m    eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2  
 k    eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyl-  
 15 triethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-%  
 20 (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der  
 25 Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann  
 30 gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin,  
 35 Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäß verwendbaren thermoplastischen Formmassen weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel  
 40 gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten, deren Anteil in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% be-  
 45 trägt.

## 24

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis 5 zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und 10 Benzophenone genannt.

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Phthalocyanine, Ultramarineblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden, sowie 15 pulverförmige Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Beispiele für letztere sind Mineralien, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat (Wollastonit), Aluminiumsilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer und Feldspat. Der Anteil der 20 artiger Füll- und Farbstoffe beträgt im allgemeinen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis 10 Gew.-% und insbesondere bis zu 5 Gew.-%.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminium- 25 oxid, Siliziumdioxid, Nylon 22 sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. 30 Ca- oder Zn-Stearat) oder Esterderivate (z.B. Stearylstearat oder Pentaerythrittetraestearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid), welche vorzugsweise in Mischung mit 1,6-Hexandiol eingesetzt werden.

35 Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid und o- und p-Tolylthylsulfonamid genannt.

40 Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

45

## 25

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluor-  
ethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copo-  
polymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%)  
copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese  
5 werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers",  
Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluoropoly-  
mers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt  
10 in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße  $d_{50}$   
(Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere  
von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich  
besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen  
von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in  
15 eine Polyesterschmelze erzielen.

Zur besseren Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Polyester  
sind Minerale und Füllstoffe gegebenenfalls mit einem Haftver-  
mittler ausgerüstet. Bevorzugt sind Glycidyl-, Vinyl- und Amino-  
20 alkyltrialkoxysilane.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an-  
sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Aus-  
gangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schnecken-  
25 extrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und an-  
schließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abge-  
kühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten  
vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln  
und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtempe-  
30 raturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute mecha-  
nische Eigenschaften, insbesondere auch durch ein ausgezeichnetes  
Bruchdehnungsverhalten, aus. Vergilbungseffekte treten bei den  
35 erfindungsgemäßen Formmassen selbst bei längerer intensiver Be-  
lichtung oder bei Wärmelagerung entweder überhaupt nicht oder nur  
in geringem Umfang auf. Molekulare Abbaureaktionen des Polymerge-  
rüsts, die regelmäßig ihren Niederschlag in einer Änderung der  
Viskositätszahl finden, werden ebenfalls nur untergeordnet be-  
40 obachtet. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen zudem ein ein-  
wandfreies Oberflächenverhalten und können zur Herstellung von  
Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im  
Elektro- und Elektronikbereich, eingesetzt werden. Diese Anwen-  
dungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -  
45 halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse

## 26

für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

Die vorliegende Erfindung wird anhand von Beispielen näher  
5 erläutert.

Beispiele:

Allgemeine Versuchsvorschrift

10

In einer kontinuierlichen Weise wurden 881,8 g (Dimethylterephthalat) DMT und 563,7 g 1,4-Butandiol (BDO) in eine Reaktionszone eingespeist. In das Butandiol wurde dabei kontinuierlich vor Kontaktieren des DMT Tetrabutylorthotitanat (TBOT) und 99 Mikroliter  
15 einer 30 Gew.-% Lösung von  $\text{NaOCH}_3$  in Methanol eingemischt.

Die Temperatur in der ersten Reaktionszone betrug 185°C bei einem Druck von 1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 182 min.

20 Die Temperatur in der zweiten Reaktionszone betrug 205°C bei einem Druck von 1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 63 min.

Die Temperatur in der dritten Reaktionszone betrug 210°C bei einem Druck von 1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 40 min.

25

Die hierbei anfallenden Destillate, welche BDO, DMT, THF und Wasser enthielten, wurden in einem Kolonnensystem getrennt, wobei DMT und BDO in die Reaktion zurückgeführt wurden. Mit einem Umsatz von 93 % wurde das Umesterungsprodukt einem senkrecht  
30 stehenden Rohr zugeführt, das in vier Heizzonen unterteilt war.

Die Temperatur in der vierten Reaktionszone betrug 247°C bei einem Druck von 700 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 22 min.

35 Die Temperatur in der fünften Reaktionszone betrug 252°C bei einem Druck von 400 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 11 min.

Die Temperatur in der sechsten Reaktionszone betrug 255°C bei einem Druck von 150 mbar und einer mittleren Verweilzeit von  
40 5 min.

Die Temperatur in der siebten Reaktionszone betrug 256°C bei einem Druck von 30 mbar und einer mittleren Verweilzeit von 18 min.

45

## 27

Das überschüssige BDO und die Reaktionsprodukte wie THF und Wasser wurden am oberen Ende des Reaktionsrohres abgetrennt. Das Vorkondensat wurde ohne weitere Zugabe von Katalysatoren in einen Polykondensationsreaktor (Zone 8) überführt.

5

Die Temperatur in der achten Reaktionszone betrug 257°C bei einem Druck von 0,4 mbar, einer mittleren Verweilzeit von 115 min und einer Oberflächenerneuerung von 4 m<sup>2</sup>/h\*kg PBT.

- 10 Angaben zur verwendeten Menge an Tetrabutylorthotitanat sowie zu den mechanischen und rheologischen Eigenschaften sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Verarbeitung zu Formteilen

15

Die gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift erhaltenen Produkte wurden im Spritzguß zu den für die Zähigkeitsprüfungen benötigten Formkörpern verarbeitet. Die Masstemperatur betrug 260°C.

- 20 Die Viskositätszahl wurde bei 25°C an einer 0,5 % Lösung des Polymeren in einem 1:1-Gemisch aus Phenol/o-Dichlorbenzol gemessen.

Die Belichtung wurde nach DIN 53387 an der spritzgegossenen Rundscheibe bei Belichtung mit einer Intensität von 60 W/m<sup>2</sup> mit Licht

- 25 der Wellenlänge von 290 bis 400 nm im UV-Belichtungsgerät (Heraeus X1200 CPS) über 2 000 h durchgeführt.

Die Vergilbung wurde nach DIN 5033 an der belichteten Rundscheibe gemessen und mit der unbelichteten Probe verglichen. Die Messung

- 30 erfolgte in Reflektion mit Normlicht D65 unter einem Beobachtungswinkel von 10°. Angegeben ist der Yellowness-Index  
 $YI = (131,84 \cdot x - 116 - 46 \cdot z) / Y$ .

Die Schlagzähigkeit wurde im Schlagbiegeversuch nach ISO 179 am

- 35 Probekörper 1eA bei 23°C gemessen.

Die Bruchdehnung wurde gemäß ISO 527 an Probekörpern, die gemäß ISO 3167 hergestellt worden waren, gemessen.

40

45

Tabelle

	Versuch <sup>a)</sup>	V-1 <sup>b)</sup>	V-2 <sup>b)</sup>	1	2
5	Titangehalt (ppm (Ti)/mg (TBOT))	110/782	50/355	80/569	75/533
	Viskositätszahl (ml/g)	131	121	133	130
	Viskositätszahl (ml/g) <sup>c)</sup>	75	80	101	100
	Schlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )	6,1	5,7	6,2	6,1
10	Schlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> ) <sup>c)</sup>	3,8	3,8	5,4	5,2
	Gelbwert	10,3	10,2	10,5	10,3
	Gelbwert nach Belichtung	58	40	42	41
	Bruchdehnung (%)	81	54	83	79
15	Bruchdehnung (%) <sup>d)</sup>	8	12	14	15

a) Die Temperatur in der siebten Reaktionszone betrug für Versuch V-2, abweichend von der allgemeinen Versuchsvorschrift, 259°C, der Druck betrug 25 mbar.

b) Vergleichsversuch

20 c) gemessen nach 42 Tagen bei 85°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 85 %

d) gemessen nach 28 Tagen bei 150°C

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Polyesterformmassen, enthaltend
  - A) 30 bis 100 Gew.-% an Polyestern, zusammengesetzt aus
    - a<sub>1</sub>) 50 bis 100 Gew.-% an Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an einer Lewis-sauren anorganischen oder organischen Metallverbindung im Bereich von 65 bis 100 ppm (bezogen auf das Metall), und
    - a<sub>2</sub>) 0 bis 50 Gew.-% an Polyestern, die von Polybutylenterephthalat verschieden sind,
  - B) 0 bis 40 Gew.-% an Schlagzähmodifiern,
  - C) 0 bis 30 Gew.-% an Flammenschutzmitteln,
  - D) 0 bis 50 Gew.-% an Füllstoffen und
  - E) 0 bis 20 Gew.-% an weiteren Zusatzstoffen,wobei die Summe der Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis E) stets 100 ergibt.
2. Thermoplastische Polyesterformmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl im Bereich von 80 bis 180 ml/g, bestimmt gemäß ISO 1628, verwendet.
3. Thermoplastische Polyesterformmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polybutylenterephthalat mit einem Gehalt an organischen oder anorganischen Titan- oder Zinnverbindungen im Bereich von 72 bis 90 ppm (bezogen auf das Metall) verwendet.
4. Thermoplastische Polyesterformmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a<sub>2</sub>) Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat verwendet.
5. Verwendung der thermoplastischen Polyesterformmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 für die Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.
6. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Polyesterformmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03543

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L67/02 C08G63/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 615 (C-1277), 24 November 1994 (1994-11-24) & JP 06 234909 A (KURARAY CO LTD), 23 August 1994 (1994-08-23) abstract	1, 3, 5, 6
X	EP 0 812 818 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD) 17 December 1997 (1997-12-17) page 4, line 5 - line 14; claims 1-20	1, 3, 5, 6
A	EP 0 802 225 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22 October 1997 (1997-10-22) abstract; claim 1; table 1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 1999

Date of mailing of the international search report

29/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 06234909 A	23-08-1994	NONE	
EP 0812818 A	17-12-1997	AU 2363597 A	18-12-1997
		BR 9703577 A	10-11-1998
		CA 2207111 A	11-12-1997
		CZ 9701762 A	13-05-1998
		GB 2314081 A	17-12-1997
		HU 9701024 A	02-03-1998
		JP 10081646 A	31-03-1998
		NO 972645 A	12-12-1997
		PL 320469 A	22-12-1997
		US 5866710 A	02-02-1999
EP 0802225 A	22-10-1997	DE 19614871 A	23-10-1997
		BR 9701811 A	29-09-1998
		CA 2202573 A	16-10-1997
		JP 10036642 A	10-02-1998
		US 5762849 A	09-06-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08L67/02 C08G63/85

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 615 (C-1277), 24. November 1994 (1994-11-24) & JP 06 234909 A (KURARAY CO LTD), 23. August 1994 (1994-08-23) Zusammenfassung	1,3,5,6
X	EP 0 812 818 A (TIOXIDE SPECIALTIES LTD) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 14; Ansprüche 1-20	1,3,5,6
A	EP 0 802 225 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) Zusammenfassung; Anspruch 1; Tabelle 1	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 06234909	A	23-08-1994	KEINE		
EP 0812818	A	17-12-1997	AU	2363597 A	18-12-1997
			BR	9703577 A	10-11-1998
			CA	2207111 A	11-12-1997
			CZ	9701762 A	13-05-1998
			GB	2314081 A	17-12-1997
			HU	9701024 A	02-03-1998
			JP	10081646 A	31-03-1998
			NO	972645 A	12-12-1997
			PL	320469 A	22-12-1997
			US	5866710 A	02-02-1999
EP 0802225	A	22-10-1997	DE	19614871 A	23-10-1997
			BR	9701811 A	29-09-1998
			CA	2202573 A	16-10-1997
			JP	10036642 A	10-02-1998
			US	5762849 A	09-06-1998